

[Tapez ici]

[Tapez ici]

[Tapez ici]

Alcènes & Alcyne :

I°/ Les alcènes :

Très présent dans la nature, les alcènes (appelés également oléfines ou hydrocarbures éthyléniques) sont formés d'une insaturation (double liaison) C=C.

a) Insaturation :

Dans un alcène, les carbones de la liaison double sont chacun hybridés sp². 3 OH sp² forment les liaisons simples et une OA p pure permet la formation de notre liaison double finale par recouvrement latéral.

Plus résistante que les liaisons simples, l'insaturation est également plus courte.

Elle relève de l'association de deux liaisons :

⇒ Une liaison simple σ (E=347 KJ/mol) } Soit une double
⇒ Une liaison π (E=268 KJ/mol) } liaison de 615 KJ/mol

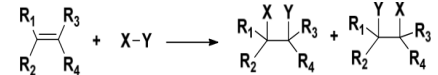
On comprend donc que la liaison π est donc la plus fragile du système, aussi ce sera elle qui sera la plus réactive.

De plus, la richesse électronique de la double liaison lui confère des propriétés de nucléophilies fortes et de polarisabilité. Addition et oxydation sont ainsi possible.

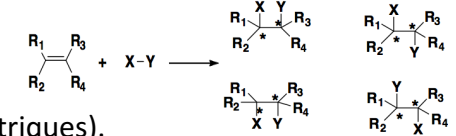
b) Réaction d'addition :

Avant de commencer, abordons certains points :

Ø **Stéréospécificité** : position des produits par rapport à la double liaison.



Ø **Régiosélectivité** : position des produits l'un par rapport à l'autre (uniquement pour les composés asymétriques).



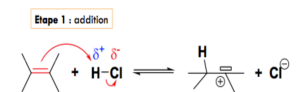
Ø **Règle de Markovnikov** : formation du carbocation le plus stable donc le plus substitué.

Ø **Règle de Zaitsev** : formation de l'alcène le plus stable donc de configuration E.

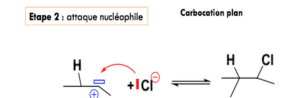
1) Hydrohalogénéation :

Addition les plus courantes, elles correspondent à la réaction d'un alcène avec un acide halogéné (acide fort de forme H-X).

Attaque de l'hydrogène de notre acide par la liaison π et formation d'un carbocation plan (respect de la règle de Markovnikov).



Ce dernier est attaqué par le DNL supplémentaire de l'halogénure avec autant de chance des deux côtés (mélange final équimolaire)

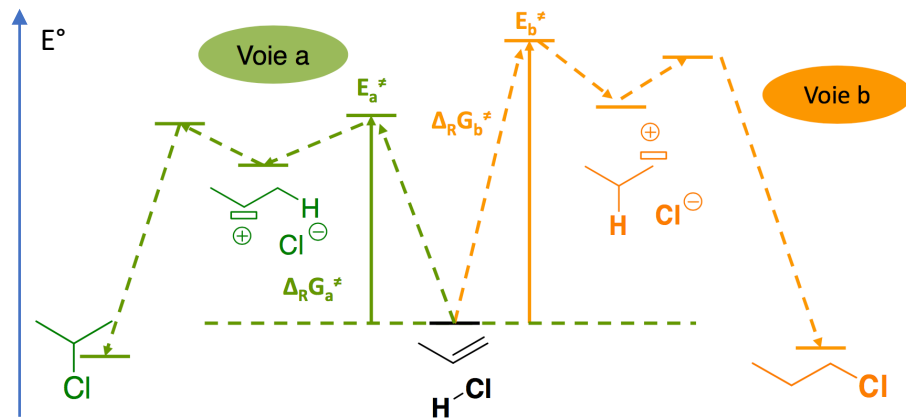


[Tapez ici]

[Tapez ici]

[Tapez ici]

Le carbocation le plus stable sera celui qui déterminera le produit majoritaire. En effet, plus l'intermédiaire réactionnel est stabilisé, plus l'énergie d'activation est faible et plus le produit est formé rapidement. La réaction est donc sous contrôle cinétique !



L'hydrohalogénération est donc :

Régiosélective : le H s'additionne du côté le moins substitué pour permettre la formation du carbocation le plus stable.

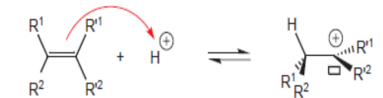
Non stéréosélective : Obtention de stéréoisomères en proportions équivalentes.

Non stéréospécifique : attaque de l'halogénure aussi probable en cis qu'en trans.

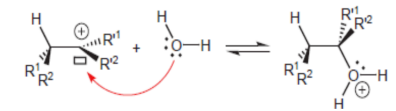
2) Hydratation :

L'hydratation se passe en présence d'un acide non nucléophile tel que le H_2SO_4 qui donne $H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+$.

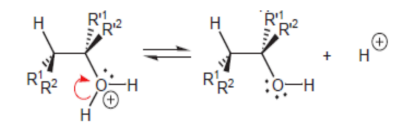
Premièrement, la liaison π attaque le proton formé et aboutit à la formation d'un carbocation plan.



Dans un deuxième temps, l'un des DNL de l'oxygène de la molécule d'eau va venir attaquer la case vacante du carbocation.



Finalement, un des hydrogènes de la molécule d'eau partira pour reformer le DNL qui a servi à attaquer le carbocation, et le proton utilisé au départ pour la catalyse acide sera ainsi restitué au milieu.



On peut retrouver cette réaction dans notre organisme, comme dans le cycle de Krebs, où la fumarase catalyse l'hydratation du fumarate en malate.

L'hydratation est donc :

Régiosélective : Pour les mêmes raisons que l'hydrohalogénération (Respect de la règle de Markovnikov)

[Tapez ici]

[Tapez ici]

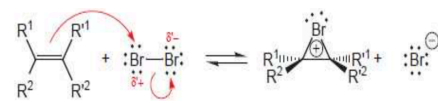
[Tapez ici]

3) Dihalogénéation :

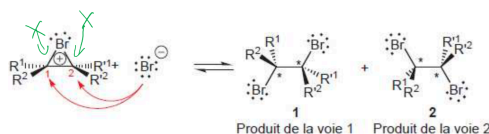
α) Dihalogénéation standard :

En approchant un dihalogène (Br_2 ; I_2 ; Cl_2 ; etc...) initialement apolaire d'une double liaison, des charges partielles apparaissent suite à sa polarisation par induction de Debye.

La double liaison attaque donc l'halogène δ^+ et forme un ion ponté (dans le cas des halogènes volumineux comme le Brome, ce n'est pas le cas pour le Chlore par exemple).



Suite à cela, l'halogénure restant viendra attaquer l'ion ponté. L'encombrement que ce dernier crée impose une attaque en anti uniquement.



La dihalogénéation est donc :

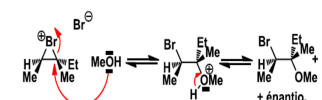
Stéréosélective : Obtention de stéréoisomères en proportions différentes (due au fait que l'on ne puisse attaquer l'ion ponté qu'en anti).

Stéréospécifique : attaque de l'halogénure ne se faisant qu'en trans (trans-addition).

β) Monohalogénéation avec solvant polaire protique :

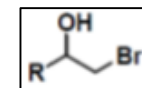
Attention : Si la réaction est couplée à un solvant polaire protique, c'est une monohalogénéation qui se produira.

L'étape de formation de l'ion ponté demeure la même, mais au moment de son attaque en anti, c'est le solvant qui réagira car en excès dans le milieu et non pas l'halogénure restant.

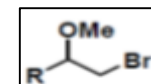


Suivant le type de solvant polaire aprotique utilisé, nous aboutirons à différents produits :

➔ Si le solvant est de l'eau, nous obtenons un halogéno-alcool.

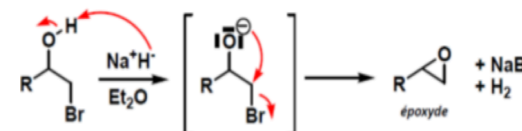


➔ Si le solvant est un alcool, nous obtenons un halogéno-éther.



γ) Obtention d'époxyde à partir d'halogéno-alcool :

Ici, une base forte (le NaH dans cette situation) va arracher le proton de la fonction alcool et ainsi former un alcoolate. Le DNL supplémentaire de l'alcoolate viendra, via une substitution nucléophile intra moléculaire, attaquer le carbone électrophile porteur de l'halogène. On obtient ainsi un époxyde !



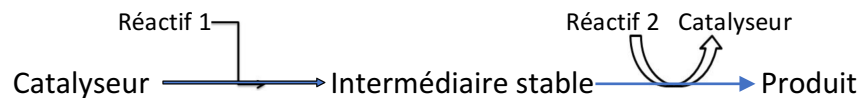
[Tapez ici]

4) Hydrogénation catalytique :

Cette réaction nécessite obligatoirement un catalyseur pour se produire (Ni-Ra ; PtO_2 ; Pd/C ; etc...).

2 types de catalyse existent :

⇒ La catalyse homogène (Catalyseur et réactifs sont dans la même phase)

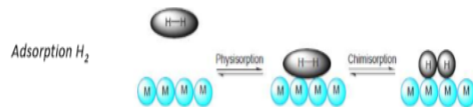


⇒ La catalyse hétérogène (Catalyseur et réactifs sont dans deux phases différentes)

1) Adsorption des réactifs sur le catalyseur 2) formation, 3) désorption, 4) libération du produit

La catalyse hétérogène est celle utilisée pour l'hydrogénation des alcènes. Elle se produit en 2 parties.

Dans un premier temps, c'est la molécule de dihydrogène qui se fixe sur le catalyseur par physisorption. Puis, après avoir cassé sa liaison par chimisorption, les deux hydrogènes sont adsorbés sur le catalyseur.

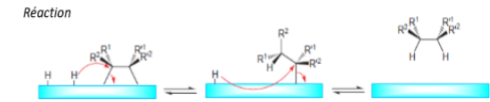


[Tapez ici]

L'alcène arrive enfin, se fixe par physisorption, sa double liaison fragilisée par chimisorption et est adsorbée sur le catalyseur.



Finalement, les deux espèces interagissent, via l'attaque des hydrogènes en SYN (soit du même côté de la double liaison).



Un point est à noter. Plus la double liaison est substituée, et plus la pression en H_2 nécessaire à son hydrogénation est importante. Ainsi, en modifiant la pression, on peut influencer la régiosélectivité de notre réaction.

⇒ Si liaison disubstituée : Pression atmosphérique suffisante (1 atm)

⇒ Si liaison trisubstituée : Pression > 5 atm

L'hydrogénation catalytique des alcènes est donc :

Régiosélective : En modifiant la pression, on peut influencer l'hydrogénation de certains alcènes

Stéreo-spécifique : attaque des deux hydrogènes se fait du même côté de la double liaison (soit en cis).

[Tapez ici]

[Tapez ici]

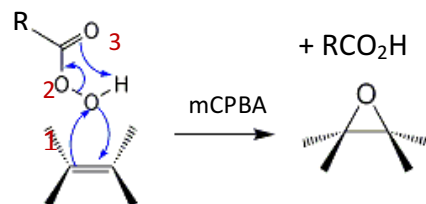
[Tapez ici]

5) Epoxydation :

En utilisant des peroxydes ou des péroxydes, on peut former des époxydes à partir de nos alcènes suite à une réaction d'oxydo-réduction. Ce sont des molécules très réactives.

- 1) La double liaison attaque dans un premier temps l'oxygène du OH de notre peracide.

- 2) Ce dernier laisse sa liaison à l'autre oxygène auquel il était lié.



- 3) En récupérant cette liaison, une liaison double se forme entre le carbone et l'oxygène initialement lié au carbone via une liaison double se voit gagner un DNL qui va capter le proton de l'oxygène qui a été capturé par la double liaison du réactif.

Si l'on se trouve en manque d'oxydant (donc en manque de peracide ou de peroxyde) c'est la double liaison la plus réactive qui subira la réaction, soit l'insaturation la plus substituée.

L'époxydation est donc :

Régiosélective : S'il n'y a pas assez d'oxydant, on fait réagir la double liaison la plus substituée

Stéréosélective : Car le produit garde la même stéréochimie que le réactif de départ (les atomes gardent leurs places initiales).

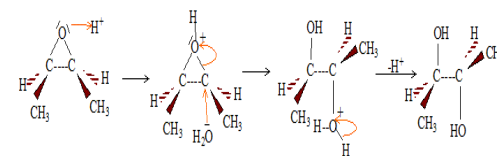
6) Ouverture des époxydes :

Les époxydes peuvent être ouverts de trois manières différentes :

⇒ En milieu acide :

On commencera ici par une activation électrophile grâce à la capture du proton par un des DNL de l'oxygène formant l'époxyde.

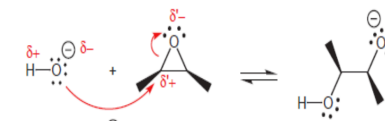
Une substitution nucléophile par l'eau peut donc avoir lieu sur l'un des deux carbones liés à l'oxygène.



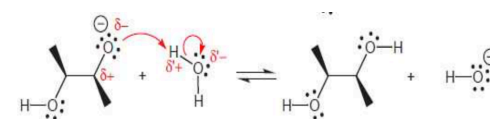
La molécule d'eau finit par relâcher un proton afin de reconstituer le deuxième DNL de l'oxygène, donc il y a restitution du catalyseur initial.

⇒ En milieu basique :

Le OH⁻ étant un très bon nucléophile il pourra directement réagir via une SN2 sur l'un des carbones liés à l'oxygène de l'époxyde.



On obtient ainsi un alcoolate qui va arracher un proton à une molécule d'eau, devenir un alcool et permettre de renouveler le catalyseur du milieu (eh oui en arrachant un H⁺ à du H₂O on obtient du OH⁻).



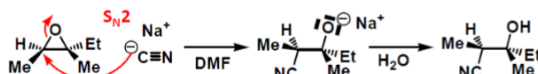
[Tapez ici]

[Tapez ici]

[Tapez ici]

⇒ En présence de nucléophiles forts :

Comme par exemple l'ion CN^- issu du NaCN. Le principe est le même qu'avec le OH^- (S_N2) sauf que, dès que l'alcoolate arrache un proton à une molécule d'eau, le OH^- résultant ira s'associer avec le Na^+ pour former du NaOH.

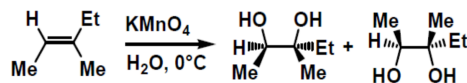


A noter que l'ouverture d'époxyde avec des nucléophiles forts se fait produit généralement sur le carbone le moins substitué.

7) Dihydroxylation :

Ici, l'attaque de la double liaison par l'oxydant va permettre la formation de deux fonctions alcools.

Divers oxydants peuvent être utilisés comme le KMnO_4 froid et dilué, ou encore le OsO_4 associé à du Zn/HCl (qui est un réducteur).



Cette réaction conduit à deux fonctions alcools qui vont se former du même côté de la double liaison d'où le terme de SYN Dihydroxylation.

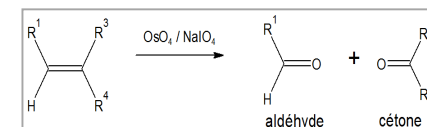
La dihydroxylation est donc :

Stéréospécifique : Création de deux fonctions alcools du même côté par rapport à l'insaturation.

8) Coupure oxydante et dérivés carbonylés :

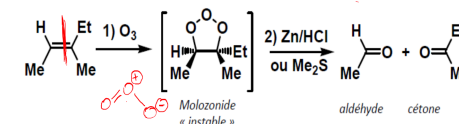
⇒ OsO_4 et NaIO_4 :

Après la formation de nos diols par le OsO_4 , le NaIO_4 va les cliver de manière douce. On obtient ainsi soit des aldéhydes, soit des cétones.



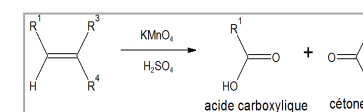
⇒ O_3 :

Le Zn/HCl ou le Me_2S jouent ici les rôles de réducteurs et permettent l'arrêt de la réaction au stade d'aldéhyde (et de cétone). Si nous n'avions eu que de l' O_3 , la réaction aurait donné un acide carboxylique (oui O_3 est un oxydant très puissant).



⇒ KMnO_4 concentré et en milieu acide :

Le KMnO_4 est un oxydant très puissant et permet de transformer les diols, soit en acide carboxylique, soit en cétone.



En fait, les produits obtenus dans les coupures oxydantes sont dépendant des oxydants utilisés. Un oxydant doux permettra l'obtention d'aldéhyde, un oxydant fort permettra l'obtention d'acide carboxylique et les deux types d'oxydant permettent d'obtenir des cétones (la fonction dépend de la présence ou non d'un H).

[Tapez ici]

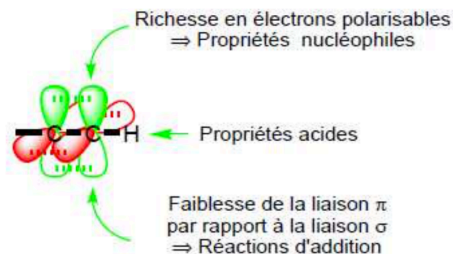
[Tapez ici]

[Tapez ici]

II°/ Les alcynes :

Les alcynes se présentent sous la forme $C \equiv C$ avec la triple liaison plus courte que la double. De plus, la liaison π y est plus stable.

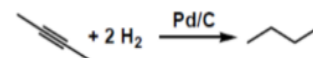
De même que pour les alcènes, les alcynes possèdent des propriétés de nucléophilie et de polarisabilité du fait de leurs triples liaisons riches en électrons.



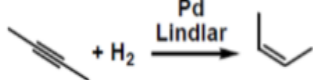
En revanche, à la différence des alcènes, ils possèdent également des propriétés acides. En effet, leur Hydrogène terminal, peut-être arraché par une base forte.

Ces alcynes peuvent subir des réactions de dihydrogénation, qu'elles soient complètes ou non.

En présence de Pd/C, la réaction est complète et l'on passera de l'alcyne à l'alcane.



Cependant si l'on prend un Pd/C dit "empoisonné" (Pd de Lindlar), on peut stopper la dihydrogénation à l'alcène.



La dihydrogénation des alcynes est donc :

Stéréospécifique : du fait du placement des deux H en SYN
Stéréosélective

Dédicace :

Alors je sais bien qu'on est pas dans une ronéo et peut-être même que vous lirez jamais ces lignes, mais comprenez-moi, j'ai commencé cette fiche à 21h et il est exactement 2h34min10sec du matin donc j'ai le besoin de m'exprimer.

En premier je vais dédicacer mes fillots, je vous l'ai jamais assez répété mais j'ai la foi pour vous, je vous vois taffer, je vous vois progresser et pour être passé par là je sais que ça mérite énormément de respect. J'ai de l'amour pour vous.

Je vais passer un big up à tout mes collègues du tutorat (et même à ce gros chien galleux d'Excalibur qui triche au loup garou. J'ai la haine gros et j'oublie pas ce que t'as fais) car croyez-le, vous pouvez peut-être cracher sur nous (je l'ai fais moi-même je vous blâme pas) mais on se déchire pour vous.

Gros respect à ceux qui me supportent au quotidien car Dieu sait que c'est galère et c'est pour ça que je vous kiffe.

Au point où j'en suis, dédicace à Azoulay, parce que bélin, c'était pas facile tout les jours avec lui !

Et pour finir j'aimerais juste dire à mon co-tut à quel point il me fait rêver et que je pouvais pas tomber sur une meilleure personne que lui. ADesox, sache que t'as tout mon amour et celui qui parle mal de toi parle mal de moi (on se comprend) !

Force et honneur !